# Überführung von aromatischen Azinen in Chinoxaline.

---

## Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

**Erich Schindler,**

Nahrungsmittel-Chemiker aus Arnswalde N/M.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juli 1907.

ACAD. LAND.BAT. BIBL.

Erlangen.

K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Junge & Sohn.

1907.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Herr Prof. Dr. O. Fischer.

Dekan: Herr Prof. Dr. H. Lenk.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

# Theoretischer Teil.

A. Baeyer und Friedländer[1]) wiesen nach, daß aus dem Phenanthrenchinon durch Kochen mit Ätzalkalien in der Hauptsache eine Oxysäure, die Diphenylenglykolsäure, entsteht.

O. Fischer[2]) wandte dieses Verfahren auf das von ihm durch Oxydation direkt erhaltene Diketonaphtophenazin an. Durch dessen Behandlung mit Alkalilaugen in der Hitze erhielt er in Lösung vorwiegend eine in Wasser lösliche Säure vom Schmelzpunkt 224°, die er als Indenophenazinglykolsäure ansprach. Daneben entstand eine in Wasser kaum lösliche Säure, deren Schmelzpunkt bei 275° lag.

Die Ausbeute bei der Oxydation des Naphtophenazins mit Chromsäure an Diketon ist wenig befriedigend. Als Grund dafür erkannte derselbe Forscher die Bildung eines Säureanhydrids, das neben geringen Mengen eines Ketons und etwa einem Viertel nicht angegriffenen Naphtophenazins in der Mutterlauge zurückbleibt.

Herr Professor O. Fischer veranlaßte mich, den Verlauf und die Endprodukte dieser beiden angegebenen Prozesse zu studieren. Durch Behandeln des Diketons mit Ätzalkali entstanden zwei Säuren in wechselnder Menge. Bei niederer Temperatur und geringer Kon-

[1]) Ber. 10, 125.

[2]) Ber. 36, 3624.

zentration der Lauge bildete sich hauptsächlich die in Wasser lösliche. Durch längeres Einwirken einer zehnprozentigen Lauge am Wasserbad gelang es, die leichter lösliche Säure ohne Beimischung der schwer löslichen zu erhalten. Andererseits wurde durch Anwendung starker Laugen und hoher Hitzegrade überwiegend schwer lösliche Säure gewonnen.

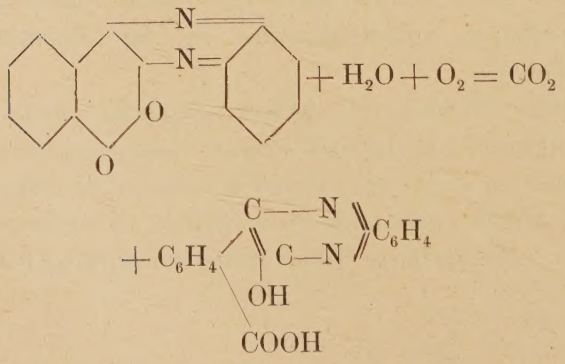
Die von mir dargestellte leicht lösliche Säure schmolz über 237°, von der Säure, die Herr Professor Fischer erhalten hatte, unterschied sie sich äußerlich durch Kristallform und Fehlen eines eigenartigen fettigen Glanzes.

Die Analyse ergab die Formel $C_{15}H_{10}N_2O_3$. Danach ist die Säure entstanden durch Aufspaltung des Naphtalinkernes und Wegoxydierung eines Atoms Kohlenstoff. Ihre Bildung würde nach der Gleichung erfolgen.

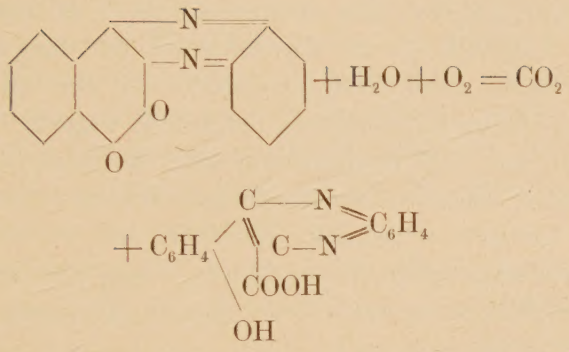
$$C_{16}H_8N_2O_3 + H_2O + O_2 = CO_2 + C_{15}H_{10}N_2O_3.$$

Der Vorgang läßt sich zweifach formulieren:

I.



II.



Die Erfahrungen bei der Oxydation des Phenanthrenchinons sprechen für die Formel I. Ein direkter Beweis dafür konnte nicht erbracht werden, da einerseits die Säure leicht in ihr Anhydrid, einen sehr beständigen Körper, übergeht, andererseits nach Reduktion der Hydroxylgruppe auch die Karboxylgruppe leicht abspaltbar ist.

Das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in der Säure wird durch die leichte Bildung eines monomolekularen Anhydrids, sowie durch die Löslichkeit der Benzoylverbindung der Säure in kalter Sodalösung bewiesen. Die Säure ist also als Phenyloxyaethenphenazinkarbonsäure anzusprechen. Wegen ihrer nahen Verwandtschaft mit dem von Hinsberg[1]) dargestellten Monophenylchinoxalin wurde sie Phenyloxychinoxalinkarbonsäure genannt.

Im Laufe der Untersuchung zeigte sich, daß die aus den Nebenprodukten der Oxydation des Naphtophenazins durch Kochen mit Alkalien erhaltene Säure mit der eben besprochenen identisch war. Der Schmelz-

[1]) Ann. 292, 246.

punkt jener lag öfters bis 10° höher, durch mehrmaliges Umkristallisieren ging er stets auf 237—40° herab.

Natürlich konnte das Anhydrid und damit auch die Säure durch Weiteroxydation des Diketonaphtophenazins mit Chromsäure dargestellt werden. Dabei ergab sich, daß Essigsäureanhydrid die Reaktion verhindert. Zusatz von einigen Prozent Wasser verbesserte die Ausbeute wesentlich. Es erwies sich zweckmäßig, möglichst langsam zu oxydieren; sobald Kohlensäureentwickelung begonnen hatte, war ein Erwärmen nicht mehr nötig.

Der mittels Wasser gefällte Niederschlag enthielt keine freie Säure. Es muß angenommen werden, daß die Oxysäure zuerst entsteht und durch den Eisessig anhydrisiert wird.

Die auf die eine oder andere Weise gewonnene Säure hatte wenig starken Säurecharakter. Die Alkalisalze sowie das Baryumsalz waren normal zusammengesetzt, das Ammonsalz gab wegen Dissoziation keine befriedigenden Werte bei der Analyse. Das Kupfersalz zersetzte sich beim Erwärmen über 100° unter Verfärbung. Mannigfaltige Versuche, die Karboxylgruppe aus der Säure abzuspalten, mißlangen. Bei der trocknen Destillation der Erdalkalisalze destillierte das Säureanhydrid unzersetzt über. Erhitzen mit rauchender Salzsäure sowie verdünnter Schwefelsäure ergab neben der unveränderten Säure geringe Mengen eines roten, fluoreszierenden Körpers, dessen Schmelzpunkt über 250° lag, der in chemischer Beziehung indifferent war und von den gebräuchlichen Lösungsmitteln wenig aufgenommen wurde. Vielleicht ist dieser Körper identisch mit einem 16,5 % Stickstoff haltenden, der durch trockne Destillation des rohen Säuregemisches, wie

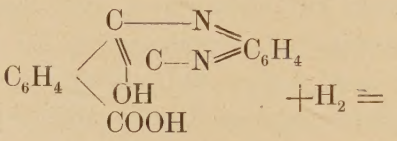
es bei der Alkalischmelze des Diketonaphtophenazins gewonnen wird, erhalten wurde. Dieser Körper kristallisierte in gelben Parallelopipeden vom Schmelzpunkt 267°. Fluoreszenzerscheinungen treten bei der ganzen Körperklasse auf, sowie die Substanzen wenig rein sind. Sie verlieren sich beim Umkristallisieren. Näheres über die Zusammensetzung war bei der geringen Ausbeute nicht zu ermitteln.

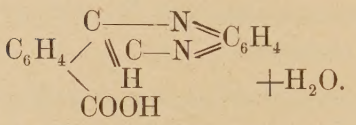
Die Reduktion mittels Jodwasserstoff gelang nicht. Bei niederer Temperatur wurde die Säure nicht angegriffen, höhere Temperaturen verwandelten sie in einen schwarzen Teer. Mit überhitztem Wasserdampf ging eine ölige Masse über. Auf Ton gepreßte Teile derselben zeigten keine Spur einer Kristallisation.

Das Anhydrid dieser Säure war, wie gesagt, durch Weiteroxydation des Diketonaphtophenazins zu erhalten. Die mittels Alkalischmelze dargestellte Phenyloxychinoxalinkarbonsäure wurde durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid leicht in das Anhydrid übergeführt. Sehr charakteristisch ist der Dimorphismus dieser Substanz. Löst man sie zum Beispiel in Benzol oder Aceton, so scheidet sie sich immer zunächst in langen Prismen ab, die aber innerhalb des Lösungsmittels nach ein oder mehrtägigem Stehen sich in prächtig ausgebildete, hexagonale, derbe, schwachgelbe Tafeln verwandeln. Der Schmelzpunkt beider Modifikationen ist derselbe 207—208°.

Wie oben bemerkt, entsteht bei der Einwirkung von schmelzendem Ätzalkali auf Diketonaphtophenazin eine in Wasser fast unlösliche Säure vom Schmelzpunkt 275°. Sie entspricht der Formel: $C_{15}H_{10}N_2O_2$. Wahrscheinlich entsteht sie aus der löslichen Säure

durch Reduktionswirkung. Dazu wären 2 Atome Wasserstoff erforderlich.





Durch Oxydation des Diketonaphtophenazins mit Chromsäure wurde niemals eine Spur der Säure erhalten. Sie bildete kein Anhydrid.

Die Substanz ist eine schwache Säure. Sie bildete zwar ein schön kristallisierendes Ammonsalz, dasselbe verlor aber bereits beim Trocknen Ammoniak. Die Alkalisalze waren in überschüssiger Lauge schwer löslich und wurden dadurch ausgesalzen. Aus ammoniakalischer Lösung kristallisierte ein Baryumsalz aus, beim Versuch, es aus reinem Wasser zu kristallisieren, zersetzte es sich jedoch.

Versuche, Kohlensäure aus der Substanz abzuspalten, mißlangen wie sich später herausstellte, hauptsächlich deshalb, weil das zu erwartende Produkt sich nicht unzersetzt destillieren läßt.

Im Einschlußrohr mit Salzsäure erhitzt, entstanden geringe Spuren eines roten Körpers. Die Destillation des Silbersalzes, sowie starkes Erhitzen der Säure für sich, ergaben ein bräunliches Sublimat, das zur Weiteruntersuchung nicht genügte. Wurde dagegen die Säure, mit Sand gemischt, wenig über ihren Schmelzpunkt, bis etwa 320° erhitzt und die rückständige Masse der Wasserdampfdestillation unterworfen, so ging ein

Öl über, das in der Kälte zu einem weißen Körper gestarrte. Es zeigte sich, daß derselbe identisch war mit dem von Hinsberg[1]) durch Kondensation von Orthophenylendiamin und Monobromacetophenon erhaltenen Körper, dem er den Namen Mono(6)phenylchinoxalin gegeben hatte.

Demgemäß wurde die schwerlösliche Säure, ihrer Entstehung nach Phenylaethenphenazincarbonsäure, als Phenylchinoxalincarbonsäure bezeichnet.

Bei der Oxydation des Diketonaphtophenazins bildete sich neben dem Anhydrid in geringer Menge ein Keton. Da es alkaliunlöslich war, wurde es durch Kochen der Anhydridmutterlauge mit Soda vom Lakton getrennt. Das Rohprodukt war durch einen grünen Farbstoff intensiv gefärbt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren wurde das reine Keton in gelblichen Kristallen erhalten.

Die grüne Beimengung war in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Näheres konnte nicht festgestellt werden.

Über die Entstehung des Ketons ist nichts sicheres bekannt. Die Phenyloxychinoxalincarbonsäure geht unter Verhältnissen, bei denen es entsteht, in ihr Anhydrid über, das dann kaum angegriffen wird.

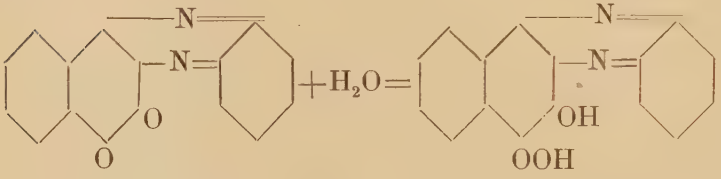
Nach der Formel der Säure müßten zur Erklärung der Ketonbildung Reduktionswirkungen herangezogen werden, was ausgeschlossen ist.

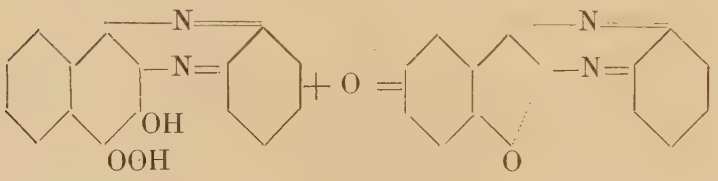
Eher könnte seine Entstehung aus dem Diketonaphtophenazin durch gelinde Oxydation in Frage kommen.

$$C_{16}H_8N_2O_2 + O = CO_2 + C_{15}H_8N_2O.$$

[1]) Ann. 292, 246.

Am natürlichsten erklärt sich die Bildung des Ketons, wenn man die Entstehung einer Glykolsäure mit sechzehn Atomen Kohlenstoff als Zwischenstufe annimmt; sie würde durch ein Atom Sauerstoff unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser in das Keton $C_{15}H_8N_2O$ übergeführt.



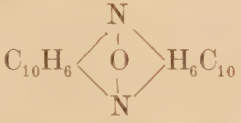

$+CO_2+H_2O.$

Bei der Oxydation des Naphtophenazins zu Diketonaphtophenazin tritt eine Lockerung des Naphtalinringes, an den der Sauerstoff tritt, ein. Bei weiterer Oxydation wird der Ring gesprengt und ein Kohlenstoffatom herausgelöst, so daß die verbleibenden Phenylringe durch die Gruppe $\begin{matrix}-C-N-\\-C-N-\end{matrix}$ verknüpft bleiben.

Die primären Reaktionsprodukte des Phenanthrenchinons, dessen ähnliches Verhalten gegen Alkali die Untersuchung veranlaßte, enthalten dagegen die gleiche Anzahl Kohlenstoffatome, wie die Ausgangssubstanz.

## Über symmetrisches Diketonaphtazin.

Ein indirekt dargestelltes Oxydationsprodukt eines Naphtazins glaubt Wacker[1]) erhalten zu haben. Er reduzierte α-Nitronaphtalin mit Traubenzucker und Natronlauge und erhielt einen gelben Körper, für den er die Formel $C_{20}H_{12}N_2O$ aufstellte. Die Reduktion dieses Produktes ergab eine Substanz, die konzentrierte Schwefelsäure ähnlich färbte wie symmetrisches Naphtazin, dieses selbst konnte nicht isoliert werden. Wacker hält seinen Körper für ein Naphtazin -N—oxyd.



Dagegen spricht allerdings sehr der Schmelzpunkt von 120°.

Nachdem O. Fischer die Darstellung des Diketonaphtophenazins durch Oxydation des Naphtophenazins in essigsaurer Lösung mit Chromsäure gelehrt hatte, hat sich in neuester Zeit ein Schüler dieses Forschers, H. Straus, mit der Oxydation der beiden Naphtazine auf demselben Wege beschäftigt.

Durch Oxydation des symmetrischen Naphtazins erhielt er ein rotes, nadelig kristallisiertes Produkt, das durch seinen Dichroismus in konzentrierter Schwefelsäure charakterisiert war. Seine Zusammensetzung ergab sich nach der Analyse ebenfalls zu $C_{20}H_{12}N_2O$. Der Körper löste sich nicht in Natronlauge, beim längeren Erhitzen damit verhielt er sich genau so, wie das Diketonaphtophenazin. Mit Zinkstaub trocken erhitzt, sublimierte daraus symmetrisches Naphtazin.

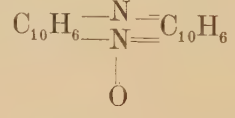
---

[1]) Ann. 321, 63.

Für die Konstitution des Körpers läßt H. Strauß die Wahl zwischen drei Formeln.

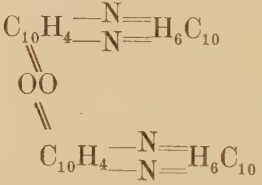
I. Der Sauerstoff kann mit einer Affinität am Stickstoff, mit der anderen am Kohlenstoff des Kernes sitzen.

II. Der Körper kann ein Naphtazin – N—oxyd nach dem Vorbild des von Wohl dargestellten Phenazin—N—oxydes sein.



Dafür würde die leichte Abspaltbarkeit des Sauerstoffs bei der Reduktion auf trockenem Wege sprechen.

III. kann sich an ein Molekül Diketonaphtazin ein Molekül Naphtazin gelagert haben.



Die Rückbildung des Naphtazins bei der Sublimation mit Zinkstaub würde sich auch durch diese Formel gut erklären lassen.

Der Ketonnatur des Körpers, wie sie die aufgeführten Reaktionen beweisen, würde diese Formel am ehesten gerecht.

Herr Professor Fischer veranlaßte mich, diese skizzierte Arbeit nachzuprüfen und das Oxydationsprodukt der Alkalischmelze zu unterwerfen.

Nach der von H. Straus[1]) angegebenen Vorschrift

[1]) Strauß, Dissertation Erlangen 1905.

erhielt ich denselben, völlig einheitlichen Körper. Bei Zugabe größerer Mengen Chromsäure unter sonst gleichen Verhältnissen entstand ein höheres Oxydationsprodukt mit zwei Atomen Sauerstoff im Molekül. Es löste sich in konzentrierter Schwefelsäure ohne Fluoreszenzerscheinungen und verhielt sich in seinen Reaktionen analog dem Diketonaphtophenazin.

Mit Phenylhydrazin wurde es in essigsaurer Lösung zu sym. Dioxynaphtazin reduziert, das sich in konzentrierter Schwefelsäure mit wesentlich anderem Farbenton löste und von Natronlauge in geringem Maße, besser von alkoholischer Lauge, gelöst wurde. Das Phenol ging in kurzer Zeit durch Selbstoxydation in das Diketonaphtazin zurück. Zinkstaub und ein Gemisch von Essigsäure-Essigsäureanhydrid führten das Keton in die Diacetylverbindung des Dioxynaphtazins über, die mit konzentrierter Schwefelsäure Grünfärbung gab.

Überhaupt ist die konzentrierte Schwefelsäure ein ausgezeichnetes Mittel, bei dieser Körperklasse Verlauf und Ende der Reaktionen, sowie die Reinheit der Produkte zu kontrollieren. Bei Einwirkung von Hydroxylamin auf unser Keton reagierte nur ein Atom Sauerstoff, das andere verhielt sich indifferent. Mit Orthophenylendiamin, ebenso mit Anilin wurden Reaktionsprodukte erhalten, die kaum mehr von einem Lösungsmittel aufgenommen wurden.

Alkalilauge wirkte ebenso auf das symmetrische Diketonaphtazin ein, wie auf Diketonaphtophenazin. Da ich zu diesen Versuchen größerer Mengen des Ketons bedurfte, sei es mir gestattet, über die Darstellung derselben folgendes zu bemerken.

Durch Arbeiten in Eisessig war ein völlig reines

Produkt zu gewinnen. Die Ausbeute war aber gering, da der Hauptteil der angewandten Chromsäure verbraucht wurde, um das entstandene Diketon weiter zu oxydieren. Daher war unverhältnismäßig viel Chromsäure nötig, um ein Produkt, das sich in Schwefelsäure ohne Dichroismus löste, zu erhalten. Nebenprodukte wurden aus der Mutterlauge nur in geringer Menge isoliert, wohl weil sie ihrer Natur nach wenig widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel sind.

Wesentlich günstiger gestaltete sich die Ausbeute, wenn als Lösungsmittel ein mit 20 Prozent Anhydrid versetzter Eisessig angewandt wurde. Die Schutzwirkung des Essigsäureanhydrids beruht darauf, daß es das entstehende Wasser bindet. Wie beim Naphtophenazin ausgeführt wurde, ist Zusatz von Wasser Bedingung für die Weiteroxydation des Diketons.

Die Menge des auf einmal oxydierten Naphtazins war auf die Ausbeute ohne Einfluß, langsames Eintragen der Chromsäure verbesserte sie um einige Prozent.

Die aus der Mutterlauge des Diketons durch Verdünnen mit Wasser ausgefällten Nebenprodukte der Oxydation gingen bei anhaltendem Kochen mit Sodalösung zum größten Teil in Lösung. Die daraus gefällte und zur Entfärbung mehrmals mit Tierkohle behandelte Substanz zeigte gelbe Farbe und löste sich in konzentrierter Schwefelsäure blutrot, war also ein Spaltungsprodukt des Diketons. Es gelang nicht, sie behufs Kristallisierung in Lösung zu bringen.

Wahrscheinlich ist sie symmetrische Phenyloxyaethonaphtazinsäure analog der Phenyloxyaethophenazinsäure.

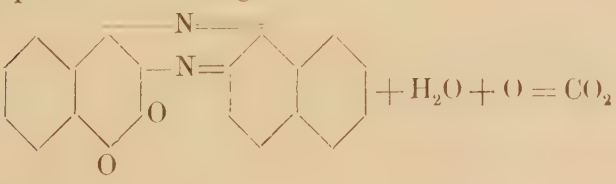
Durch Einwirkung schmelzenden Alkalis auf das symmetrische Diketonaphtazin wurde eine Säure von der Formel $C_{19}H_{12}N_2O_2$ erhalten. Es war also ein Kohlenstoffatom aus dem Sauerstoff tragenden Naphtalinkern herausoxydiert worden.

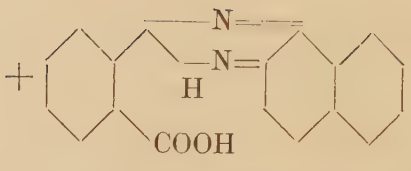
Die Säure war außerordentlich voluminös, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich; sie wurde nur von einem Gemisch aus Eisessig und Acetessigester, sowie von Nitrobenzol aufgenommen. Ihre Alkalisalze waren in Wasser löslich, durch Zusatz von Laugen wurden sie daraus abgeschieden. Diese Eigentümlichkeit erleichterte die Reindarstellung der Säure.

Die Ausbeute an symmetrischer Phenylaethonaphtazincarbonsäure war wenig befriedigend, trotzdem nur ein geringer Rückstand bei der Alkalischmelze blieb. Es ist wohl anzunehmen, daß durch das schmelzende Alkali die Stickstoffbindung des Azins gelöst und dadurch das Azinmolekül zerstört wird.

Nach der Erfahrung beim Diketonaphtophenazin, wo die Bildung eines Spaltungsproduktes, der Oxysäure, sich bei niederer Temperatur vollzog, sollte man annehmen, daß zur Herauslösung des Atoms Kohlenstoff kein so hoher Wärmegrad nötig sei. Beim Kochen des Diketonaphtazins mit verdünnten Laugen wurde Säure in nennenswerter Menge überhaupt nicht erhalten.

Die einfachste Formel für die Entstehung unsers Körpers wäre die folgende:



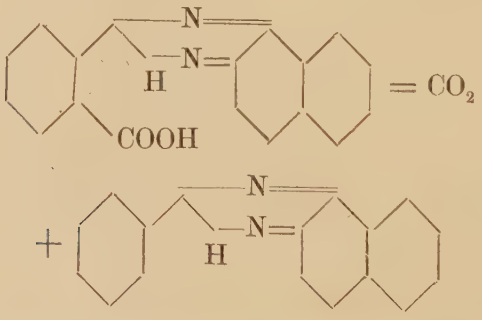



doch bietet sie keine Erklärung der besprochenen Verhältnisse.

Die Säure war recht beständig. Unterhalb ihres Schmelzpunktes sublimierte sie fast unzersetzt; beim Versuche; durch Destillation im Vakuum Kohlensäure aus ihr abzuspalten, ging sie zum größeren Teil unzersetzt über.

Durch schnelles Erhitzen der mit Sand gemischten Substanz bei gewöhnlichem Druck gelang die völlige Abspaltung.

Das Produkt war unzersetzt destillierbar und zeigte die Eigenschaften eines Azins. Die Analyse ergab das Vorliegen des erwarteten symmetrischen Phenylaethonaphtazins.




Wurden die vielfach mit heißem Wasser ausgewaschenen Rückstände der Alkalischmelze der trockenen Destillation unterworfen, so konnte aus dem Destillat derselbe Körper in geringerer Menge isoliert werden.

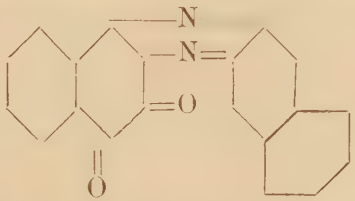
Das spricht dafür, daß die grünblauen Zwischen-

produkte, die bei der Behandlung von Diketoazinen mit Alkalien entstehen, schon ein Atom Kohlenstoff weniger enthalten, als die Ausgangskörper, daß sie also Spaltungsprodukte sind, aus denen dann die Säuren durch weniger energische Prozesse entstehen könnten.

Leider setzte die Unlöslichkeit der Substanzen der Untersuchung ein Ziel.

### Über asymmetrisches Diketonaphtazin.

Die Oxydation des asymmetrischen Naphtazins hat ebenfalls H. Straus[1]) ausgeführt. Er erhielt ein rotgelbes Produkt, das die meisten Ketonreaktionen gab. Seine Analysen sprachen mit großer Wahrscheinlichkeit dafür, daß zwei Atome Sauerstoff in das Naphtazinmolekül eingetreten waren, also ein Körper von der Zusammensetzung $C_{20}H_{10}N_2O_2$ entstanden war.



Von mir ausgeführte Analysen bestätigten die Richtigkeit dieser Formel.

Die Oxydation des asymmetrischen Naphtazins wurde in ähnlicher Weise wie die des symmetrischen ausgeführt. Die Menge des Lösungsmittels mußte vermehrt werden, da das nach Zusatz des ersten Drittels Chromsäure sich in Ballen abscheidende Diketon in ungenügender Menge Flüssigkeit sich nicht wieder löste. Dadurch wurde die Oxydation weiteren

[1]) Dissertation Erlangen. 1905.

Naphtazins verhindert, das Endprodukt blieb damit verunreinigt.

Die Ausbeute an Diketon war recht gut. Nebenprodukte, in geringer Menge entstanden, waren hauptsächlich saurer Natur. Die mehrmals gereinigte Säure war immer noch bräunlich, außerordentlich schwer löslich und schied sich aus Lösungsmitteln amorph ab. In konzentrierter Schwefelsäure löste sie sich gelbrot. Es lag nahe, den Körper als Phenyloxyaethonaphtazincarbonsäure anzusprechen, doch wurde er weder durch Essigsäureanhydrid anhydrisiert, noch durch Benzoylchlorid in eine Benzoylverbindung übergeführt.

Die Reduktion des asymmetrischen Diketonaphtazins gelang mit den verschiedensten Mitteln, doch war bei der Unbeständigkeit des Dioxynaphtazins und der geringen Löslichkeit beider Körper ein reines Produkt schwer zu erhalten.

Wurde Diketonaphtazin in Eisessig mit Eisenpulver längere Zeit bei etwa 50° digeriert, dann enthielt das Filtrat Dioxynaphtazin, das durch Lösen in alkoholischer Lauge und Wiederausfällen rein erhalten werden konnte.

Schweflige Säure, die Diketonaphtophenazin so glatt reduziert, hatte unter gewöhnlichen Verhältnissen keine Wirkung. Durch Erhitzen von Diketonaphtazin mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von schwefliger Säure im Bombenrohr auf 150° wurde ein unreines Dioxynaphtazin gewonnen.

Auch alkoholische Zinnchlorürlösung erwies sich geeignet zur Reduktion.

Eine heiße Lösung von Diketonaphtazin in Eisessig reagierte nicht mit Phenylhydrazin. Beim Erkalten schied sich das unveränderte Keton in charakteristischen

Nadeln ab. Erhitzen bis zum Sieden führte zur Zersetzung des Körpers unter Abscheidung schwärzlicher Substanzen.

Dagegen wurde durch Zusatz einiger Kubikzentimeter Anhydrid die Reaktion ausgelöst und beim Erkalten der Lösung ein reines, kristallisiertes Dioxyprodukt ausgeschieden.

Es liegt nahe, die Wirkung des Anhydrids seiner größeren Lösungsfähigkeit zuzuschreiben, die geringe Menge des Mittels spricht mehr für eine Kontaktwirkung.

Durch längere Einwirkung von Zinkstaub auf Diketonaphtazin in einem Gemisch von Eisessig-Essigsäureanhydrid am Wasserbade wurde die Diacetylverbindung des Dioxynaphtazins erhalten. Der Körper war recht empfindlich. Durch starkes Erwärmen der Lösung wurde er zersetzt. Beim Umkristallisieren verharzte ein großer Teil, so daß die Ausbeute wenig befriedigend war.

Das asymmetrische Diketonaphtazin bildete wieder nur ein Monoxim, das beim Reiben stark elektrisch wurde.

Mit Anilin reagierte ebenfalls nur ein Atom Sauerstoff, während bei Einwirkung von Orthophenylendiamin auf das Keton ein azinartiger Körper, Dinaphtazinphenazin entstand, also beide Atome Sauerstoff unter Wasserbildung austraten.

Durch Einwirkung von siedender Alkalilauge auf Diketonaphtazin wurde wenig Säure gebildet. Ergiebiger wurde das Verfahren erst, als nach Verdampfen des Wassers das geschmolzene Ätzalkali auf die Substanz einwirkte. Zur Reinigung empfahl es sich, das Natriumsalz der Rohsäure aus verdünnter Lauge um-

zukristallisieren; die Säure war so schwach, daß die Alkalisalze bei genügender Verdünnung hydrolytisch gespalten wurden.

Die Analyse ergab, daß eine Phenylaethonaphtazincarbonsäure entstanden war. Eine Oxysäure scheint sich bei der Schmelze nicht gebildet zu haben, aus den Mutterlaugen gewonnene Säure hatte nach einmaligem Kristallisieren den Schmelzpunkt der oben besprochenen.

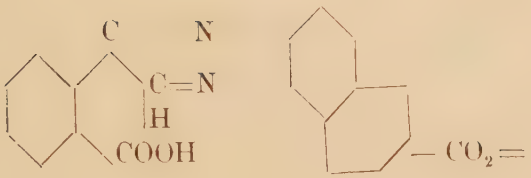
Aus dem Rückstand der Alkalischmelze konnten mittels Eisessig einige Gramm eines in blaugrünen großen Nadeln kristallisierenden Körpers isoliert werden.

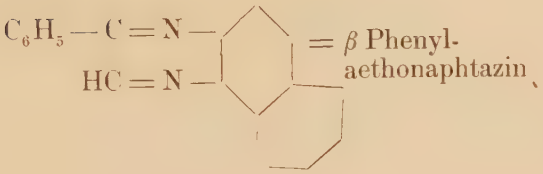
Es lag nahe, ihn als Keton anzusprechen, doch war er indifferent gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin. Möglicherweise ist er ein Zwischenprodukt vom Diketon zur Säure; das Kohlenstoffatom des Naphtalinkernes müßte allerdings schon eliminiert sein.

Beim Filtrieren der Lösung von der Alkalischmelze wurden häufig Filtrate gewonnen, in denen Teile des grünen Rückstandes suspendiert waren. Nach mehrtägigem Stehen war die Färbung der Flüssigkeit verschwunden, und eine klare Lösung entstanden. Ich glaube, daß die besprochenen Nadeln mit der leicht in Säure übergehenden Suspension identisch waren.

Unsere Säure sublimierte unterhalb ihres Schmelzpunktes unzersetzt, war also ziemlich beständig.

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt spaltete sie Kohlensäure ab, doch zersetzte sie sich großenteils völlig unter Schwärzung. Besser gelang diese Spaltung im Vakuum, darin das Spaltungsprodukt unzersetzt destillierte. Es war ein Phenylaethonaphtazin vom Schmelzpunkt 163° entstanden.


C N
C=N
H
COOH
— $CO_2$ =


$C_6H_5$ — C = N —
HC = N —
= β Phenyl-
aethonaphtazin

---

# Experimenteller Teil.

## Darstellung der Phenyloxychinoxalincarbonsäure und der Phenylchinoxalincarbonsäure.

Zehn Teile Diketonaphtophenazin wurden mit sechzig Teilen Ätznatron, in ebensoviel Wasser gelöst, innig verrieben und einige Stunden unter zeitweiligem Ersatz des verdampften Wassers gekocht. Die Masse wurde alsbald unter Abscheidung grünlichblauer, amorpher Flocken dunkelbraun, zuletzt fast schwarz.

Dann wurde stark verdünnt, die Lösung durch Watte filtriert, der Rückstand wiederholt mit Alkali gekocht, zuletzt bis zum Verdampfen des Wassers, wobei aromatische Dämpfe auftraten.

Die vereinigten, rotbraunen Lösungen wurden bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft und mit Salzsäure angesäuert, wodurch beide Säuren in amorphen, wenig gefärbten Flocken völlig ausgeschieden wurden. Das Säuregemisch wurde, in Wasser suspendiert, mit Dämpfen mehrmals gekocht, wobei die Oxysäure in Lösung ging. Beim Eindampfen fiel sie in gelblichen Krusten, zum Teil kristallisiert, aus. Sie wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Die Phenyloxychinoxalincarbonsäure bildet silberglänzende, farblose, flache Prismen oder Blättchen, ist in heißem Wasser, sowie in Alkohol leicht löslich und

schmilzt bei 237°, wobei sie Wasser abgibt und nach und nach in ihr beständiges Anhydrid übergeht. In konzentrierter Schwefelsäure ist sie rein gelb löslich.

Analysenergebnis:

0,1562 g Substanz gaben 0,3888 g $CO_2$ und 0,0558 g $H_2O$.
0,1039 g „ „ 9,7 ccm N bei 18° und 752 mm Druck.

Berechnet auf $C_{15}H_{10}N_2O_3$
C 67,67%
H 3,8 „
N 10,52 „

Gefunden C 67,80 „
H 4,3 „
N 10,64 „

Das Kalisalz der Säure kristallisierte aus konzentrierten Lösungen in glänzenden Blättchen, das Natrium- und Ammoniumsalz waren nadelig. Das letztere kristallisierte zwar sehr schön, die Analyse ergab aber 0,6 bis 0,8% Stickstoff weniger wie berechnet.

Die Erdalkalisalze kristallisierten in dünnen, zentimeterlangen, büschelförmig verwachsenen Nadeln von seidenartigem Glanz. Sie waren in Wasser leicht löslich. Das Baryumsalz enthielt vier Moleküle Wasser.

0,1730 g Substanz bei 120° getrocknet ergaben 0,0603 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{30}H_{18}N_4O_6Ba$
Ba: 20,54%

Gefunden Ba 20,47%.

Das Kupfersalz, durch Versetzen einer verdünnten Lösung des Ammonsalzes mit Kupfersulfatlösung gewonnen, kristallisierte in kleinen, schwachblauen Nädel-

chen. Beim Erwärmen zersetzte es sich, indem die Farbe über dunkelgrün in braun überging.

Das Bleisalz war mikrokristallinisch, die Stäbchen waren mit kleinsten Kristallen dicht bewachsen.

Wurde die Säure durch Erhitzen in sechs Teilen Essigsäureanhydrid gelöst, so kristallisierte daraus ihr Anhydrid in langen, farblosen Nadeln.

Es ist sehr beständig, sublimiert und destilliert ohne Zersetzung. Durch kalte Alkalien wird es kaum angegriffen, durch Kochen mit Sodalösung, auch schon bei längerem Kochen mit Wasser in die Säure zurückverwandelt. Verdünnte Essigsäure, ebenso Alkohol, nehmen es schwer auf, leicht Aceton, Benzol, Chloroform und Eisssig.

Die nadeligen Kristalle haben die Tendenz, sich, in Aceton oder Benzollösung, in hexagonale Tafeln umzulagern. Der Schmelzpunkt beider Modifikationen liegt bei 207—8°.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0,1447 g Substanz ergaben 0,3860 g $CO_2$ u. 0,0436 g $H_2O$
0,1240 g " " 0,3292 g $CO_2$ u. 0,0372 g $H_2O$
0,1289 g " " 13,1 ccm N bei 18° und 742 mm Druck.

Für $C_{15}H_8N_2O_2$ = 248
Berechnet C 72,6% H 3,3% N 11,30%
Gefunden C 72,7%, 72,4% H 3,7%, 3,66% N 11,42%.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktsmethode in Benzol gab im Mittel das Molekulargewicht 247.

Dasselbe Anhydrid wurde auch durch weitere Oxydation des Diketonaphtophenazins in Eisessiglösung gewonnen nach folgender Vorschrift:

5 Teile Diketonaphtophenazin werden mit 200 Teilen

Eisessig auf dem Wasserbade erwärmt, wobei nur teilweise Lösung erreicht wird; nun werden nach und nach 10 Teile Chromsäure, in 50% Essigsäure gelöst, hinzugegeben, wobei alsbald Reaktion unter Entwickelung von Kohlensäure eintritt. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis eine mit Wasser verdünnte Probe mit Zinkstaub nicht mehr blaue Flocken abscheidet. — Bildung von Dioxynaphtophenazin — sondern nur etwas braunrot wird. Der nun mit Wasser gefällte gelblichweiße Niederschlag wird beim Stehen teilweise kristallinisch, er wird aus Aceton umkristallisiert. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 40 Prozent.

**Benzoylverbindung der Phenyloxychinoxalincarbonsäure.**

5 Teile der Säure wurden in verdünnter Kalilauge gelöst, 3 Teile Benzoylchlorid tropfenweise hinzugefügt und die Reaktion durch Erwärmen eingeleitet.

Das Chlorid löste sich langsam, zur Vermeidung höherer Erhitzung wurde gekühlt. Dann wurde durch Zusatz sehr verdünnter Salzsäure des Produkt gefällt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Der Körper bildet große Nadeln, die sich leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig, nicht in Äther, Chloroform und Benzol lösen.

Er sintert bei 240° zusammen, ist aber bei 270° noch nicht geschmolzen.

Analyse:

0,1236 g Substanz gaben 9,7 ccm N bei 17° und 743 mm.

$C_{22}H_9N_2O_4 = 365$

Berechnet 7,6% N.

Gefunden 8,9% N.

Die Formel entspräche einer Substanz aus einem Molekül Oxysäure und einem Molekül Benzoylverbindung der Oxysäure.

**Phenylchinoxcarbonsäure.**

Wie oben bemerkt, entstand bei der Einwirkung von schmelzendem Ätznatron auf Diketonaphtophenazin die in Wasser fast unlösliche Phenylchinoxalincarbonsäure. Sie wurde aus Alkohol umkristallisiert, woraus sie sich in verfilzten Nädelchen zusammenhängend abschied.

Aus Acetanhydrid kristallisiert sie unverändert; sie wird von konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe gelöst. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 275°.

Analysen:

0,1545 g Substanz gaben 0,4060 g $CO_2$ u. 0,0464 g $H_2O$
0,1532 g „ „ 0,4034 g $CO_2$ u. 0,0567 g $H_2O$
0,1622 g „ „ 16,3 ccm N bei 16° u. 738 mm Druck

Berechnet für $C_{15}H_{10}N_2O_2$
C 72,0%
H 4,0%
N 11,2%

Gefunden: C 71,7; 71,8%
H 3,7; 4,5%
N 11,3%.

Die Substanz ist eine schwache Säure; sie bildet zwar ein schön kristallisierendes Ammonsalz, das aber bereits beim Trocknen Ammoniak verliert; ihr Natriumsalz ist in überschüssiger Natronlauge ziemlich schwer löslich und kristallisiert in glänzenden, sternförmig verwachsenen Nadeln. Aus ammoniakalischer Lösung kristallisiert ein Baryumsalz in großen Nadelbüscheln, leider zersetzt es sich beim Versuch, es aus Wasser umzukristallisieren.

Die Ausbeute an Säuren war schwankend: bei intensivem Schmelzen auf schwer lösliche Säure wurden bis 55% der theoretischen Ausbeute erhalten, daneben etwa 8% leichter lösliche. Wurde hauptsächlich letztere gewünscht, so waren durch Alkalischmelze etwa 20% davon zu gewinnen. Zur Darstellung der Oxysäure ist also die Oxydation in saurer Lösung geeigneter.

**Phenylchinoxalin.**

Zur Darstellung des Phenylchinoxalins wurde die Phenylchinoxalincarbonsäure, mit Sand gemischt, vorsichtig über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Bei etwa 300° entwich Kohlensäure, der Retorteninhalt schwärzte sich und schmolz zusammen. Er wurde mit einigen Tropfen Alkalilauge verrieben, um nicht zersetzte Säure zu binden, und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Dabei ging ein Öl über, das in der Kälte in feinen Nadeln gestarrte. Die Ausbeute betrug 42%.

Aus Petroläther kristallisierten beim raschen Abkühlen lange, feine Nadeln, die sich bei längerem Aufbewahren in der Lösung in derbe Prismen verwandelten. Die Substanz ist sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, schwerer in Petroläther und in Wasser. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich gelb, ebenso in konzentrierter Salzsäure. Der Schmelzpunkt wurde bei 78° gefunden.

Die Analyse ergab folgendes:

0,1363 g Substanz gaben 0,4076 g $CO_2$ u. 0,060 g $H_2O$
0,1602 g „ „ 19,5 ccm N bei 19° u. 733 mm Druck.

Für $C_{14}H_{10}N_2$

Berechnet: C 81,6%
H 4,9%
N 13,6%

Gefunden: C 81,5%
H 4,9%
N 13,5%.

Das Ketoindenophenazin wurde aus der Mutterlauge des Phenyloxychinoxalincarbonsäureanhydrids gewonnen.

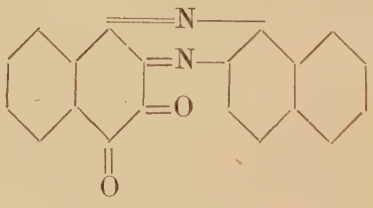
Es wurde erst aus Eisessig, dann aus Methylalkohol umkristallisiert und bildete schöne gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 187°. In konzentrierter Schwefelsäure löste es sich braunrot.

0,1037 g Substanz gaben 11,5 ccm N bei 23° und 742 mm Druck.

Für $C_{15}H_8N_2O$.

Berechnet: N 12,1%.
Gefunden: N 12,2%.

**Darstellung des symmetrischen Diketonaphtazins.**



Zur Feststellung der für die Oxydation des Naphtazins günstigsten Verhältnisse wurden folgende Versuche gemacht:

1 g symmetrisches Naphtazin wurde mit 40 g Eisessig und 10 g Anhydrid zum Sieden erhitzt, dann wurden 2,5 g Chromtrioxyd in kleinen Portionen hinzugegeben. Das erhaltene Oxydationsprodukt zeigte in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, starke Fluoreszenz.

Zu einem gleichen Ansatz wurden 3 g Chromsäure gegeben. Eine Fluoreszenz in schwefelsaurer Lösung

konnte nicht mehr beobachtet werden, die Lösung war rein gelbbraun.

Zur Vorsicht wurden $3^1/_2$ Teile Chromsäure auf einen Teil Naphtazin angewandt, obwohl ein Verhältnis von 1 : 3 genügte.

Um zu sehen, ob die Ausbeute durch gleichzeitiges Oxydieren größerer Mengen ungünstig beeinflußt wird, wurden 1.2 und 5 g Azin oxydiert. Es wurden 0.65, 1.35 und 3.3 g Diketonaphtazin erhalten, die Ausbeute blieb also ganz gleich.

Es dürfte sich danach zur Oxydation des Naphtazins folgende Vorschrift empfehlen:

5 g Naphtazin werden mit 240 g Eisessig und 60 g Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt, wobei es sich völlig löst. Dann wird die Flamme abgestellt und 17 g Chromsäure in dem Maße eingetragen, daß die Flüssigkeit im langsamen Sieden bleibt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und das Produkt mit Eisessig, Wasser und Alkohol nachgewaschen. Zur Reinigung wird es in Pyridin gelöst und durch Zusatz von etwas Wasser zur Abscheidung gebracht.

Das symmetrische Diketonaphtazin ist ein voluminöser Körper, aus mikroskopischen Nädelchen bestehend. Seine Farbe hängt von der Größe der Kristalle ab, sie ist hellrot bis gelbrot. Er ist schwer löslich, zur Lösung geeignet erwiesen sich Eisessig, Essigsäureanhydrid, Acetessigester und Pyridin, schön kristallisiert die Substanz aus siedendem Brombenzol und noch besser aus siedendem Anisol, woraus gelbbraune konzentrisch gruppierte Nadeln erhalten wurden. Konzentrierte Schwefelsäure wird durch ihn in Spuren rein gelb, in größeren Mengen gelbbraun gefärbt. Er

schmilzt unter Zersetzung bei ca. 300°, nachdem er sich bei etwa 260° verfärbt hatte.

Der aus Essigsäureanhydrid umkristallisierte Körper enthält immer noch Spuren von Asche, infolgedessen stimmten die Analysen mit den theoretischen Werten schlecht. Jedenfalls lassen sie eine andere als die angenommene Formel ausgeschlossen erscheinen.

Analysen:

0,1981 g Substanz geben 0,5453 g $CO_2$ u. 0,0672 g $H_2O$
0,1366 g „ „ 0,3755 g $CO_2$ u. 0,0449 g $H_2O$
0,1454 g „ „ 11,85 ccm N bei 22° u. 742 mm.

Für $C_{20}H_{10}N_2O_2$.

Berechnet: C 77,4 %
H 3,22 %
N 9,03 %.

Gefunden: C 75,19 %, 75,08 %
H 3,78 %, 3,66 %
N 9,00 %.

Dagegen gab das aus Anisol umkristallisierte Präparat nach einer Analyse von Dr. Rheinhardt richtige Werte:

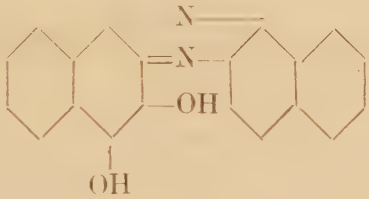
0,1559 g Subst. gaben 0,4432 g $CO_2$ u. 0,0484 g $H_2O$.
Gef.: C = 77,5 H = 3,4
Ber.: = 77,4 H = 3,2.

**Symmetrisches Dioxynaphtazin.**

1 g Diketonaphtazin wurde fein zerrieben mit 400 g Eisessig zum Sieden erhitzt. Dazu wurden 6 Tropfen Phenylhydrazin, in Eisessig gelöst, gegeben. Das Diketon ging völlig in Lösung, die Flüssigkeit nahm dunkle Färbung an. Sie wurde filtriert, dann

vorsichtig mit ausgekochtem Wasser versetzt. Nach längerem Stehen wurde die kristallinische Ausscheidung abfiltriert, mit Alkohol ausgewaschen und bei 120° getrocknet.

Das Dioxynaphtazin ist ein brauner Körper, aus kleinsten Nadeln zusammengesetzt. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Alkoholische Kalilauge nimmt es mit bläulicher Farbe auf. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich grün. Es besitzt folgende Struktur:




**Diacetylverbindung des symmetrischen Dioxynaphtazins.**

3 g Diketonaphtazin wurden mit 6 g Zinkstaub innig verrieben und mit einem Gemisch von 100 g Eisessig und 50 g Acetanhydrid 6 Stunden am Wasserbad erhitzt. Dann wurde vom Ungelösten abfiltriert. Aus dem Filtrat schied sich die Verbindung nach längerem Stehen ab. Die Mutterlauge wurde mit den Rückständen nochmals erwärmt, die daraus gewonnene Kristallisation mit der ersten vereinigt und beide aus dem gleichen Eisessig-Anhydridgemisch umkristallisiert.

Die Verbindung bildet gelbe Sternchen, aus drei bis vier Nadeln zusammengesetzt. Sie löst sich schwer in Alkohol und Aceton, leichter in Pyridin, Eisessig und Acetessigester. Beim Erwärmen mit Natronlauge geht sie mit grüner Farbe in Lösung.

Konzentrierte Schwefelsäure löst sie ebenfalls grün.

Die Substanz sintert bei etwa 260° unter Bräunung zusammen, bei 270° ist sie noch nicht geschmolzen.

Analyse:

0,0988 g Substanz gaben 6,3 ccm N bei 16° und 743 mm.

Für $C_{24}H_{16}O_4N_2$.

Berechnet: N 7,07 %.
Gefunden: N 7,2 %.

**Oxim des symmetr. Diketonaphtazins.**

1 g Diketonaphtazins wurde in einem Gemisch von 2 Teilen Eisessig und einem Teile Anhydrid gelöst, dazu eine wässrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin gegeben. Nach längerem Stehen hatte sich das gelbe Oxim ausgeschieden. Es wurde mit Alkohol ausgewaschen und bei 120° getrocknet.

Der Körper kristallisiert in gelben Nadeln, die sich kaum in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, besser in Eisessig, Anhydrid, Pyridin und Acetessigester lösen. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn rein braun.

Sein Schmelzpunkt liegt über der Temperatur siedender Schwefelsäure.

Analyse:

0,1410 g Substanz gaben 16,8 ccm N bei 23° und 742 mm.

Für $C_{20}H_{11}O_2N_3$.

Berechnet: N 12,9 %,
Gefunden: 13,1 %.

**Symmetrisches Phenazin-Dinaphtazin.**

1 g Diketonaphtazin und 0.4 g Orthophenylendiamin wurden innig verrieben, dann mit 10 ccm Alkohol im Einschmelzrohr 4 Stunden auf 130° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Alkohol mehrmals ausgekocht. Die Substanz bildete dunkelgelbe, derbe Nadeln, die von Eisessig und Pyridin nur wenig aufgenommen wurden.

Mit Salzsäure sowie mit Salpetersäure bildete sie rote Salze, die durch Wasser wieder zerlegt wurden.

Konzentrierte Schwefelsäure löste sie blutrot.

Analyse:

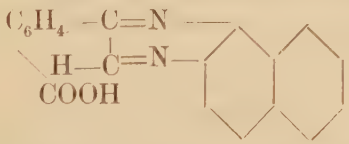
0.1383 g Substanz gaben 18.8 ccm N bei 25° u. 742 mm.

Für $C_{22}H_{14}N_4$.

Berechnet N 14,6%.

Gefunden N 14,7%.

**Symmetrische Phenylaethonaphtazincarbonsäure.**



25 g Diketonaphtazin wurden mit 300 g Natronlauge unter fortdauerndem Agitieren gekocht und fast zur

Trockne verdampft. Nach Lösen in 500 ccm Wasser wurde abgesaugt, der Rückstand mit 500 ccm heißem Wasser ausgelaugt. Die Behandlung wurde fünfmal wiederholt, wobei allmählich der Trockenrückstand stärker geschmolzen wurde, so daß organische Dämpfe entwichen.

Die vereinigten Laugen wurden längere Zeit stehen gelassen, bis die Suspensionen, die ihnen eine grünliche Farbe erteilt hatten, verschwunden und ihre Farbe in gelb umgeschlagen war, dann wurden sie eingedampft, bis das Natriumsalz der entstandenen Säure in weißlichen Krusten sich ausschied. Nach dem Erkalten wurde davon abgesaugt und die Mutterlauge angesäuert. Das daraus gewonnene Produkt wurde in Ammoniak gelöst und mit Tierkohle gekocht. In der filtrierten ammoniakalischen Lauge wurde das Natriumsalz gelöst, daraus die Säure mit Chlorwasserstoff gefällt; nach längerem Absitzen wurde sie abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet.

Als Kristallisationsmittel wurden Eisessig- Acetessigester zu gleichen Teilen und Nitrobenzol verwandt.

Die Säure bildet schwachgelbe, dünne Nadeln, die sich kaum in Alkohol, Aceton und Benzol, besser in Eisessig, Naphtalin, Toluol, Acetessigester lösen. Nitrobenzol löst sie bei Siedetemperatur etwa im Verhältnis von 1:40, in kaltem Nitrobenzol ist sie kaum löslich. Bei langsamem Erhitzen sublimiert sie unzersetzt, erst durch starkes Erhitzen der beschwerten Substanz ist eine Kohlensäureabspaltung zu erreichen. Essigsäureanhydrid ist auf die Säure ohne Einfluß.

Konzentrierte Schwefelsäure löst sie mit kirschroter Farbe.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 304°.

Die Ausbeute war wenig befriedigend. 25 g Diketon gaben 6 g Säure, also etwa 25%.

Analysenergebnis:

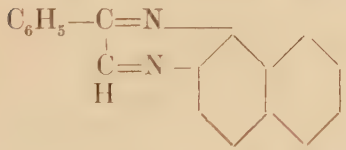
0.2010 g Substanz gaben 0.5578 g $CO_2$ u. 0,069 g $H_2O$.
0.1342 g Substanz gaben 11.2 ccm N bei 21° und 742 mm.

Für $C_{19}H_{12}N_2O_2$.

Berechnet: C:76,0%
H:4,0%
N:9,3%
Gefunden: C:75,7%
H:4,19%
N:9,27%.

### Symmetrisches Phenylaethonaphtazin.

### α-Phenylnaphtochinoxalin.



2 g Phenylaethonaphtazincarbonsäure wurden mit Sand verrieben und in einer Retorte mit starker Flamme schnell erhitzt; es destillierte eine gelbrote Flüssigkeit, die im Retortenhalse erstarrte. Sie wurde in einem Gemisch von Alkohol und Chloroform gelöst. Daraus kristallisierten rötliche Nädelchen, zu pilzhutförmigen Aggregaten vereinigt. Durch Umkristallisieren aus Benzol-Ligroin wurden sie hellgelb erhalten.

Phenylaethonaphtazin ist ein hellgelber Körper,

er sich schwer in Äther und Ligroin, leicht in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform löst. Er sublimiert und destilliert unzersetzt.

In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich dunkelrot. Sein Schmelzpunkt liegt bei 153°.

2 g Säure gaben 1,1 g unseres Körpers, die Ausbeute betrug also 65% der theoretischen.

Analysen:

0,1340 g Substanz gaben 0,4137 g $CO_2$ u. 0,0564 g $H_2O$.
0,1072 g Substanz gaben 10,4 ccm N bei 16° und 742 mm.

Für $C_{18}H_{12}N_2$.

Berechnet: C 84,38%
H 4,7%
N 10,90%

Gefunden: C 84,2%
H 5,1%
N 11,04%

**Die Oxydation des asymmetrischen Naphtazins.**

Je 1 g Naphtazin wurde mit 40 g Essigsäureanhydrid und 120 g Eisessig bis zum Sieden erhitzt, wobei keine völlige Lösung eintrat. Dann wurden je 4, 6, 8, 10, 12 g fester Chromsäure in kleinen Portionen zu den einzelnen Proben gegeben, nach Beendigung der heftigen Reaktion nochmals aufgekocht, und die erkalteten Flüssigkeiten einzeln filtriert. Die nadeligen Kristalle wurden mit Eisessig und Alkohol gewaschen. Die ersten beiden Proben gaben mit konzentrierter Schwefelsäure eine schmutzigbordeauxrote Farbe, die dritte war auch noch nicht einheitlich, erst die vierte ergab eine reine rotbraune Lösung, war also genügend oxydiert.

Aus der Mutterlauge schieden sich nochmals Oxydationsprodukt ab.

Danach wurde folgendermaßen gearbeitet.

4 g Naphtazin, 100 g Essigsäureanhydrid und 300 g Eisessig wurden zum Sieden erhitzt. Dann wurde die Flamme abgestellt und 20 g Chromtrioxyd in Gaben von $^1/_2$ g in der Weise zugesetzt, daß die Flüssigkeit in langsamem Sieden blieb; zum Schluß wurde nochmals erhitzt. Nachdem die Lösung über Nacht gestanden hatte, wurde das Oxydationsprodukt abfiltriert und mit Essigsäure und Alkohol gewaschen. 4 g Naphtazin gaben 3,2—3,3 g Diketonaphtazin. Die Ausbeute betrug also 72—75 %.

Das Diketonaphtazin bildet zinnoberrote bis braunrote Nadeln. Es löst sich kaum in Aceton, Benzol, Chloroform, Alkohol, mehr in Essigsäure, Pyridin, Naphtalin und Nitrobenzol. Essigsäureanhydrid ist besonders geeignet zum Umkristallisieren. Aus Pyridin kristallisieren Würfel von glänzend schwarzbrauner Farbe.

Es verfärbt sich bei etwa 250°, und verkohlt über 310° ohne zu schmelzen.

In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich rotbraun ohne jede Fluorescenz.

Analysen:

0,1979 g Substanz gaben 0,5610 g $CO_2$ u. 0,0592 g $H_2O$.
0,1305 g Substanz gaben 10,8 ccm N bei 17° und 733 mm Druck.

Für $C_{20}H_{10}N_2O_2$.

Berechnet: C 77,41 %.
H 3,22 %.
N 9,03 %.

Gefunden: C 77,30%.
H 3,32%.
N 9,15%.

**Darstellung des asymmetrischen Dioxynaphtazins.**

Es wurden je 0,5 g Diketonaphtazins mit 200 g Eisessig und 10 g Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erhitzt, wobei nur ein geringer Teil in Lösung ging. Dann wurden je 4 Tropfen frischdestillierten Phenylhydrazins, in Eisessig gelöst, hinzugegeben. Die schwachrote Lösung nahm sogleich eine tiefbraune Färbung an, während das Keton sich völlig löste. Nachdem von mineralischen Verunreinigungen des Ketons abfiltriert war, wurde die Lösung über Nacht verschlossen stehen gelassen. Es schieden sich kleine, flimmernde Kristalle ab, die mit Äther mehrmals ausgewaschen wurden.

Das lufttrockene Dioxynaphtazin bildet ein dunkelblaues lockeres Pulver, aus mikroskopisch kleinen Nadeln zusammengesetzt. Bei mehrstündigem Erhitzen auf 115° nimmt es braune Farbe an, ohne sich chemisch zu verändern.

Es löst sich wenig in Alkohol, mehr in Aceton, Chloroform, Benzol und Acetessigester. In wässerigem Alkali ist es wenig löslich, reichlicher in alkoholischem.

In verdünnter Essigsäure oder verdünntem Alkohol geht es sehr rasch wieder in Diketon über, leicht erkenntlich an der rotbraunen Färbung, die es konzentrierter Schwefelsäure erteilt. Dioxynaphtazin löst sich darin mit violetter Farbe.

Sein Schmelzpunkt liegt über 270° Analysenergebnis:

0,1061 g Substanz gaben bei 21° und 737 mm Druck 8,8 ccm N.

Für $C_{20}H_{12}N_2O_2$.
Berechnet: N 8,97%.
Gefunden: N 9,14%.

**Acetylverbindung des Dioxynaphtazins.**

1 g Diketonaphtazin und 1 g Zinkstaub wurden mit 20 g Essigsäureanhydrid und 40 g Eisessig 4 Stunden am Wasserbade erhitzt. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde mit der zehnfachen Menge Wassers über Nacht stehen gelassen, das ausgeschiedene Produkt durch mehrfaches Dekantieren von den Zinkverbindungen befreit und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, dann mit wenig Alkohol ausgekocht. Der Rückstand wurde aus Acetessigester umkristallisiert. Die Substanz stellt ein gelbes Pulver dar, bestehend aus schiefen, — nach einer Seite sich verjüngenden, — Säulen, wenig löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, mehr in Anilin und Acetessigester. Aus letzterem fällt es mikroskopisch klein aus, während aus Benzol große, schön ausgebildete Kristalle anschießen.

Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit bordeauxroter Farbe.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 238—40°.

Die Ausbeute ist wenig befriedigend, da beim Umkristallisieren ein großer Teil verharzt.

Die Analyse ergab folgendes:

0,2018 g Substanz gaben bei 19° und 740 mm Druck 12,9 ccm N.

Für $C_{24}H_{16}O_4N_2$.
Berechnet: N 7,07%.
Gefunden: N 7,14%.

### Oxim des asymmetrischen Diketonaphtazins.

Zur Darstellung des Oxims wurden 1 g Diketonaphtazin mit 500 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt. Es war nur zum Teil darin löslich. Dann wurden $^1/_2$ g salzsauren Hydroxylamins, in 2 g Wasser gelöst, hinzugefügt. Die Flüssigkeit wurde klar und nahm eine gelbe Farbe an. Beim Abkühlen kristallisierten daraus gelbe, mikroskopisch kleine Nadeln.

Das Oxim ist schwer löslich in Alkohol, Aceton. Benzol, leichter in Eisessig und Essigsäureanhydrid. Durch Reiben wird es sehr elektrisch. Beim Erhitzen auf 240° schwärzt es sich und schmilzt bei 249° unter Zersetzung. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich purpurrot.

Analysenergebnis:

0,1246 g Substanz gaben bei 20° und 743 mm Druck 14,6 ccm N.

Berechnet für $C_{20}H_{11}N_3O_2$.
N 12,9 %.
Gefunden: N 12,9 %.

### Asymmetrisches Dinaphtazinphenazin.

1 g Diketonaphtazin und 0,3 g o-Phenylendiamin wurden mit 10 ccm Alkohol im Einschlußrohr mehrere Stunden auf 140° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mehrmals mit Alkohol ausgekocht.

Die Substanz bildet gelbe Nädelchen, die wenig in Alkohol und Benzol, besser in Chloroform, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Pyridin löslich sind. Mit Salzsäure und Salpetersäure bildet sie dunkelrote Salze, die durch Wasser zersetzt werden. Sie löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rein brauner Farbe.

Der Schmelzpunkt liegt bei 284°.

Analyse: 0,1966 g Substanz gaben bei 19° und 747 mm Druck 25,8 ccm N.

Berechnet für $C_{26}H_{14}N_4$.
N 14,6%.
Gefunden: N 14,8%,

**Reaktionsprodukt von asymmetrischem Diketonaphtazin und Anilin.**

1 g Diketonaphtazin wurde mit 2 g Anilin und 10 ccm Alkohol am Rückflußkühler 4 Stunden gekocht. Das Gemisch färbte sich dabei braun, ein Teil verharzte. Die erhaltene, schwarze Substanz wurde aus einem mit 20% Pyridin versetzten Benzol umkristallisiert.

Sie bildet braune, feine Nadeln, die sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wenig lösen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit bordeauxroter Farbe. Der Schmelzpunkt liegt bei 222°.

Analyse:

0,0957 g Substanz geben bei 16° und 736 mm Druck 9,1 ccm N.

Für $C_{26}H_{15}N_3O$.
Berechnet: N 10,7%.
Gefunden: N 10,7%.

**Asymmetrische Phenyläthonaphtazincarbonsäure.**

20 g Diketonaphtazin wurden mit 250 g Natronlauge längere Zeit erhitzt, zur Trockne eingedampft und geschmolzen, bis organische Dämpfe auftraten.

Die Schmelze wurde gelöst, filtriert, und der Rückstand mit Wasser ausgekocht, filtriert, die Filtrate vereinigt.

Der Rückstand wurde noch viermal ebenso behandelt. Die vereinigten Filtrate schieden beim Eindampfen das Natriumsalz der Säure in Form von feinen Nadeln aus. Es wurde solange aus verdünnter Natronlauge umkristallisiert, bis die anfangs roten Kriställchen weißliche Farbe hatten. Dann wurde es in einer größeren Menge Wassers gelöst, und daraus die Säure mit Chlorwasserstoff gefällt, wobei die ganze Masse gestarrte: Nach längerem Stehen wurde abgepreßt, der Rückstand ausgewaschen, getrocknet, aus Eisessig umkristallisiert.

Die rein weiße Substanz erweist sich unter dem Mikroskop als aus feinsten dünnen Nadeln zusammengesetzt. Sie ist kaum löslich in Alkohol, besser in Aceton, Chloroform, Benzol und Essigsäureanhydrid, woraus sie sich unverändert abscheidet. In Wasser ist sie ganz unlöslich, beim Kochen quillt sie auf. Bei längerem Erhitzen sublimiert sie weit unterhalb ihres Schmelzpunktes, das Sublimat, große glänzende Nadeln von eigenartiger Verzweigung, ist in kaltem, verdünntem Ammoniak löslich.

Konzentrierte Schwefelsäure löst sie mit himbeerroter Farbe.

Bei 246° schmilzt sie unter Gasentwicklung. 20 g Diketon gaben 12 g asymmetrische Phenyläthonaphtazincarbonsäure, die Ausbeute betrug also 62 % der Theorie.

Analysen:

0,1401 g Substanz gab 0,3896 g $CO_2$ und 0,0496 g $H_2O$
0,126 g „ „ 10,5 ccm N bei 17° u. 731 mm.

Für $C_{19}H_{12}N_2O_2$.

Berechnet: C 76,00 %.
H 4,0 %.
N 9,30 %.

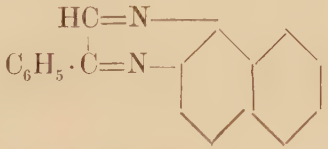
Gefunden: C 75,78 %.
H 4,3 %.
N 9,29 %.

Die Säure erwies sich als sehr schwach, es gelang nicht, ein normales Ammonsalz darzustellen. Das Natriumsalz zeigte nadelige Struktur, es löste sich leicht in Wasser; bei starker Verdünnung der Lösung wurde es hydrolytisch gespalten. Das Ammonsalz bildete Warzen, aus mikroskopischen Nadeln zusammengesetzt. Die Erdalkalimetalle bildeten mit der Säure Salze, die nicht aus Wasser kristallisiert werden konnten. Die Salze der Schwermetalle waren voluminös, auf Zusatz geringer Mengen von Metallsalzlösungen zur Lösung des Ammonsalzes der Säure gerann die ganze Masse.

**Asymmetrisches Phenylaethonaphtazin.**

β Phenylnaphtochinoxalin

6 g asymmetrische Phenyläthonaphtazincarbonsäure, wurden mit Sand gemischt, im Vakuum von etwa 30 mm vorsichtig erhitzt. Die Säure schmolz zu einer roten Flüssigkeit zusammen, in der Kohlensäurebläschen aufstiegen. Nachdem die Schmelztemperatur eine halbe Stunde inne gehalten war, wurde stark erhitzt. Es destillierte eine rotbraune Flüssigkeit, die schnell erstarrte. Das Produkt wurde in Chloroform gelöst, auf Zusatz von Äther kristallisierte es in kurzer Zeit in halbkugligen Aggregaten, aus kleinen Nadeln von gelber Farbe zusammengesetzt. Aus einer Mischung von Benzol und Alkohol konnte es rein weiß erhalten werden.



Das β-Phenyläthonaphtazin bildet helle Nadeln, die sich leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol lösen. Es sublimiert unzersetzt. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit blutroter Farbe.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 163°.

Analyse:

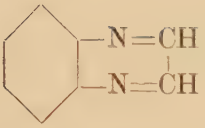
0,1365 g Substanz geben 0,4212 g $CO_2$ u. 0,058 g $H_2O$.
0,1437 g „ „ 14,2 ccm N bei 18° u. 741 mm.
0,1304 g „ „ 12,6 ccm N bei 19° u. 744 mm.

Für $C_{18}H_{12}N_2$.

Berechnet: C 84,38%.
H 4,7%.
N 10,90%.

Gefunden: C 84,16%.
H 5,1%.
N 11,1%; 10,94%.

Nachdem somit sowohl Naphtophenazin, wie auch die beiden α, β-Naphtazine zu Chinoxalinen abgebaut sind, ist man jetzt in der Lage die übereinstimmenden und unterscheidenden Merkmale beider Körperklassen festzustellen. Azine und Chinoxaline sind schwache Basen von halochromem Charakter, da bereits ihre Salze meist gelb färben. Sie enthalten beide zweimal die Gruppierung N = CH, vermögen daher 4 Wasserstoffatome aufzunehmen, sie gleichen sich in allen Stücken so, das jetzt, falls nicht der Name „Chinoxalin" bereits eingeführt wäre, sicherlich mit einer Nomenklatur beide Körperklassen bezeichnet würden. Chinoxalin ist nicht anderes als Äthophenazin.

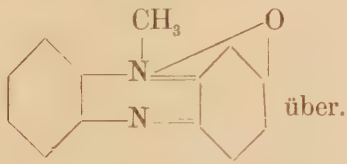


Äthophenazin.
(Chinoxalin).

Diphenazin.
(Phenazin).

Von den Azinen weiß man nun, daß sie durch Überführung in Azoniumverbindungen wertvolle Farbstoffe zu liefern vermögen. Es fragte sich nun, wie in dieser Beziehung die Chinoxaline sich verhalten. Nehmen wir z. B. Phenazinjodmethylat

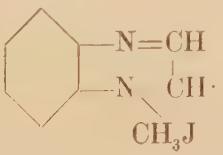
so geht dasselbe beim Behandeln mit Alkalien und Oxydation in das rote



über.

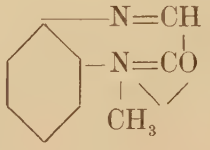
(N-Methylaposafranon).

Wie verhält es sich nun in dieser Beziehung bei dem Chinoxalin. Nach den schönen Versuchen von O. Hinsberg entsteht durch Addition von Jodmethyl an Chinoxalin ein rotes Jodid



Behandelt man dieses in alkalischer Lösung mit Oxydationsmitteln (Ferricyankali) so entsteht ein farbloses Chinoxalin, das gelbe Lösung in konz. HCl oder $H_2SO_4$ zeigt.

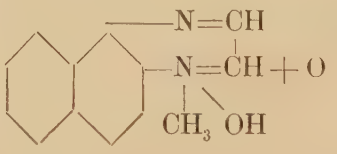
Der Vorgang ist im Prinzip derselbe, wie beim Phenazin, die entstehende Verbindung jedoch eine ganz andere:



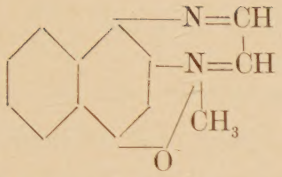
(N-Methylchinoxalon).

Man sieht hieraus wieder deutlich den Einfluß des Benzolkernes auf die Farbenvertiefung. Dann aber auch die größere Reaktionsfähigkeit des fetten Teiles des Azinringes gegenüber dem Benzolkern.

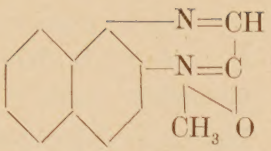
Es schien nun von Interesse zu untersuchen, ob auch bei den Naphtochinoxalinen, die man ja, wie oben gezeigt, aus den Naphtazinen durch Abbau gewinnen kann, ähnliche Verhältnisse zu konstatieren sind, d. h. ob ein mit Alkali behandeltes Ammoniumsalz des Naphtochinoxalins bei der Oxydation ein wenig gefärbtes Oxalon oder ein stark gefärbtes Produkt der Rosindon-Klasse gibt. Man sieht dies am besten aus den Formeln



kann geben

I. 

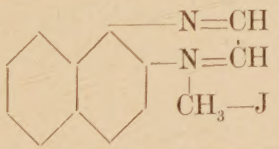
(unbekannte Substanz der Rosindonklasse).

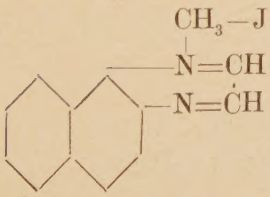
II. 

N-Methylnaphtochinoxalon.

Der Versuch hat nun entschieden, daß die Reaktion im letzteren Sinne verläuft, was bei der sonst großen Reaktionsfähigkeit der zweiten $\alpha$-Stellung des Naphtalinkernes keineswegs vorauszusehen war.

Das von O. Hinsberg (Ber. 23, 1394 [1890]) beschriebene $\alpha\beta$ = Naphtochinoxalin vom Schmelzp. 62° wurde mit gleicher Menge Jodmethyl in Holzgeistlösung 2—3 Stunden unter Druck auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten waren im Rohr kleine dunkelrote prismatische Kristalle abgeschieden. Diese enthalten das Jodmethylat, jedoch verunreinigt mit Polyjodid. Zur Reindarstellung wurde daher in Methylalkohol gelöst und etwas schweflige Säure zugesetzt. Die Lösung wird dabei orangerot und scheidet nach und nach tiefrote, viereckige Säulen ab. Dieselben verändern ihre rote Farbe bei ca. 160°, werden dabei braun und zersetzen sich beim weiteren Erhitzen, indem sie bei ca. 200° zusammenschmelzen.

 resp.

 $= C_{13}H_{11}N_2J.$

0,2081 g Subst. gaben 0,1524 g AgJ

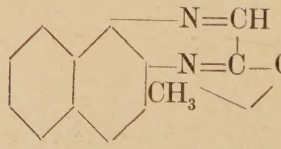
Ber. für $C_{13}H_{11}N_2J$. J = 39,4 %

Gefunden J = 39,6 %

Das Monojodmethylat scheidet aus verdünnter methylalkoholischer Lösung mit Kalilauge Flocken ab, die sich schwierig reinigen lassen. Dagegen läßt sich leicht das Oxydationsprodukt der Hydroverbindung gewinnen. Zu dem Ende wurde im Prinzip genau so verfahren, wie von H. Decker (Journ. f. pr. Chem. 47, 31 [1893]) für die Darstellung von N-Methyl-α-Chinolon aus Chinolinjodmethylat angegeben ist.

Das Naphtochinoxalinjodmethylat wurde in verdünntem Holzgeist gelöst und diese Lösung in verdünntes Ferricyankalium eingetragen; dann extrahierte man mit Benzol, trocknete die Benzollösung mit Ätzkali und entfernte das Benzol. Der gelbe Rückstand wurde in Holzgeist aufgenommen und die stark gefärbte Lösung mit Tierkohle gekocht. So wurden glänzende hellgelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 214° gewonnen.

Das N-Methylnaphtochinoxalon ist nur schwach gefärbt, ebenso sind seine Lösungen in den nichtsauren Lösungsmitteln nur schwach gelb. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit orangeroter Farbe etwa wie konzentrierte Kaliumdichromatlösung in konzentrierter Salzsäure gelb. Durch Zusatz von Wasser dissoziieren die Salze.



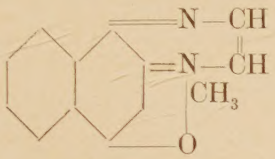

$= C_{13}H_{10}N_2O.$

0,1645 g Substanz gaben

0,4502 g $CO_2$ und 0,0752 g $H_2O$

Ber. C 74,3 H 4,76
Gef. C 74,58 5,04

Die geringe Färbung der Substanz spricht für die obige Formel und nicht etwa für die isomere




da eine solche Substanz rot sein müßte.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der kgl. Universität zu Erlangen auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Otto Fischer ausgeführt.

---

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Otto Fischer, an dieser Stelle für die überaus liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

---

# Lebenslauf.

Ich, Karl Otto Erich Schindler, bin geboren am 5. Juni 1880 als Sohn des Kaufmanns Adolf Schindler und seiner Frau Emilie, geb. Bork zu Arnswalde N/M.

Nach Absolvierung der Realschule meiner Vaterstadt wurde ich Apotheker, studierte Pharmazie zu Berlin, Rostock und Erlangen, wo ich das pharmazeutische Staatsexamen machte. Sodann studierte ich Chemie und Naturwissenschaften, bestand das Chemiker-Verbandsexamen und machte die Hauptprüfung für Nahrungsmittelchemiker.

Während meiner Studienzeit hörte ich Vorlesungen bei E. Fischer, Gabriel, Stoermer, O. Fischer, Paal, Solereder, Wiedemann, Busch, Gutbier.